Ein Beitrag zum Reaktionsverlauf der Indolsynthese von E. Fischer.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

Vorgelegt von

Alfred Trißler

aus Nürtingen.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1929

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. W. Neber im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. P. W. Neber

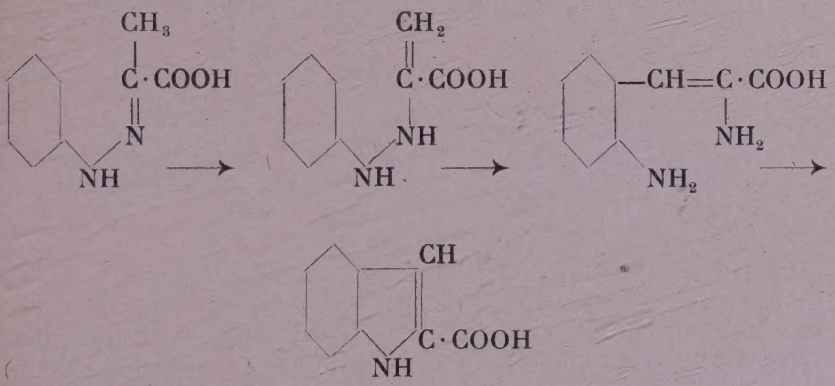
für das mir in reichem Maße erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Instituts

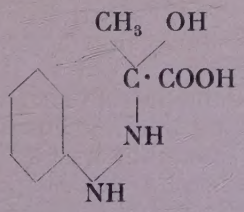
Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

herzlichst zu danken für das mir während meiner Studienzeit stets erwiesene Wohlwollen.

Entgegen den Anschauungen von G. M. Robinson und R. Robinson[1]), die den Verlauf der Indolsynthese mit Hilfe einer o-Benzidinumlagerung erklären, also nach dem Schema:

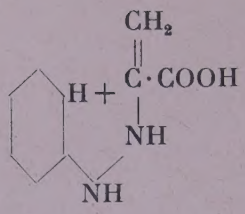


wurde von P. Neber[2]) die Ansicht vertreten und in der Dissertation von G. Knöller Tübingen 1925 durch Analogiefälle gestützt, daß in der ersten Phase bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Keton das Additionsprodukt entstünde, das unter

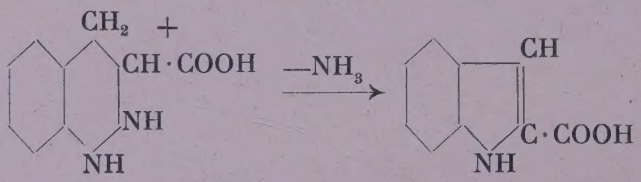


Wasserverlust übergehe in das ungesättigte Hydrazon, das nun keine o-Benzidinumlagerung erleide, sondern es erfolge die Addi-

[1]) Soc. 113, 639 (1918).
[2]) Chem. Ztg. 1925, 709.



tion des o-ständigen H±Atoms des Benzolkerns an die doppelte -C = C-Bindung, es bilde sich als weiteres Zwischenprodukt ein Sechsring und zwar ein Derivat des Tetrahydrocinnolins, das gegen saure Reagentien äußerst unbeständig sei und unter Verlust von Ammoniak in das korrespondierende Indol übergehe:

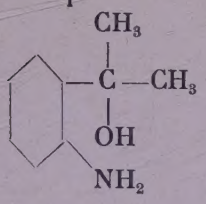


In der an die erwähnte Dissertation anknüpfenden Arbeit von K. Herbst[3]) wurde nun zunächst versucht, den Beweis zu erbringen, daß ein Cinnolin nach der Hydrierung zur Tetrahydroverbindung durch Säuren in das entsprechende Indol übergeht. Das nach R. Stoermer und H. Finke[4]) dargestellte 4-Phenylcinnolin (analog III) läßt sich durch Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung zwar spielend zum Dihydrocinnolin reduzieren, es gelang aber weder mit Natrium und Amylalkohol noch durch katalytische Hydrierung mit Palladium die Addition von zwei weiteren H-Atomen zu erzwingen. Auch die Hydrierung nach Sabatier und Senderens zeitigte wegen des hohen Siedepunktes der Verbindung ein negatives Ergebnis. Nun war zwar nach den Untersuchungen von M. Busch und A. Rast[5]) bekannt, daß auch das Cinnolin selbst mehr als zwei Wasserstoffatome bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol nicht aufzunehmen vermöge. Immerhin erschien bei dem nicht mit dem Phenylrest belasteten Cinnolin die Aussicht, durch katalytische Hydrierung das Tetrahydrocinnolin zu erhalten, größer, allein die Versuche scheiterten daran, daß es nicht gelang, größere Mengen des Cinnolins darzustellen. Es wurde deshalb versucht, das

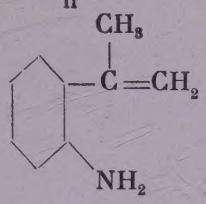
[3]) Inaug.-Diss. Tübingen, Juni 1927.
[4]) B. 42, 3115 (1909).
[5]) B. 30, 524 (1897).

4-Methyl-cinnolin zu diesem Zwecke zu verwenden. In Analogie an die vorhin erwähnte Synthese des 4-Phenyl-cinnolins wurde o-Amino-acetophenon nach Grignard in das o-Amino-phenyl-dimethyl-carbinol (I) übergeführt. Daraus erhielt man durch Wasserabspaltung zwar leicht das o-Amino-α-methyl-styrol (II). Es glückte jedoch die Diazotierung und der sich anschließende Ringschluß zum 4-Methyl-cinnolin (III) nur in so schlechter Ausbeute, daß von der Hydrierung mit nachfolgender fraktionierter Destillation Abstand genommen werden mußte.

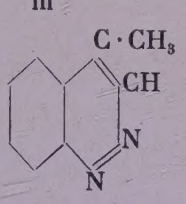
I



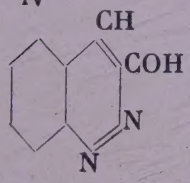
II



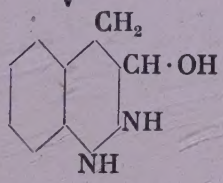
III



IV



V



Trotzdem konnte mit Hilfe eines anderen Cinnolins anscheinend einwandfrei der Beweis erbracht werden, daß Cinnoline bei der Behandlung mit Säuren über die Tetrahydro-Verbindung in die korrespondierenden Indole übergehen. In einer Arbeit von G. Bossel[6]) wurde bei der Reduktion von diazotierter o-Amino-mandelsäure eine Substanz amphoteren Charakters erhalten, die, ohne daß der Konstitutionsbeweis damals erbracht worden wäre, als 3-Oxy-cinnolin (IV) angesprochen wurde. Dasselbe ließ sich leicht mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zu 3-Oxy-dihydro-cinnolin reduzieren, und dann konnte von K. Herbst gezeigt werden, daß durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor sowohl das 3-Oxy-cinnolin selbst, als auch seine Dihydro-Verbindung in guter Ausbeute in Oxindol überzuführen sind. Diese Tatsache wurde so erklärt, daß zunächst das 3-Oxy-tetrahydro-cinnolin (V) entsteht, das durch den Einfluß der Säure unter Abspaltung von Ammoniak in Oxindol übergeht. Damit

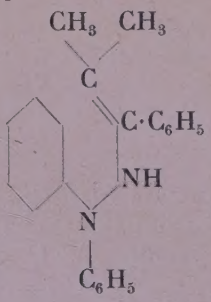
[6]) Inaug.-Diss. Tübingen, Mai 1925.

war gleichzeitig der sichere Beweis für die Konstitution des von G. Bossel erhaltenen 3-Oxy-cinnolins erbracht.

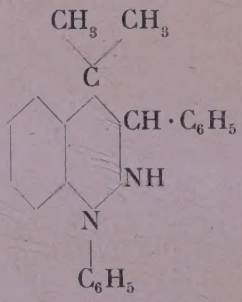
Falls die Ansicht von P. Neber über den Mechanismus der Indolsynthese zurecht bestand, sollte man erwarten, unter bestimmten Umständen ein Tetrahydro-cinnolin als Zwischenprodukt gelegentlich fassen zu können. Nun sind in der vorhin erwähnten Arbeit von G. Knöller zu diesem Zwecke eine ganze Reihe von Phenyl-hydrazonen synthetisiert worden durch Kombination in der Hauptsache von as. Methylphenylhydrazin mit den verschiedensten Ketonen, bzw. Ketosäureestern, ohne daß es jemals gelang, die Reaktion bei einer der Zwischenstufen festzuhalten.

Deshalb ging K. Herbst in seiner Arbeit zunächst von dem Gedanken aus, einen Teil der zum Austritt von Ammoniak erforderlichen Wasserstoffatome auszuschalten und verwendete zu diesem Zweck als die eine Kompenente das Isoproyl-phenyl-keton, das mit as. Diphenylhydrazin kondensiert wurde in der Hoffnung, das bei einem derartigen Phenylhydrazon (VI) zu erwartende Tetrahydro-cinnolin (VII) stabilisieren zu können. Zu seiner Über-

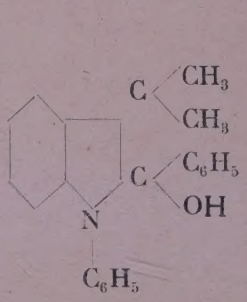
VI



VII



VIII



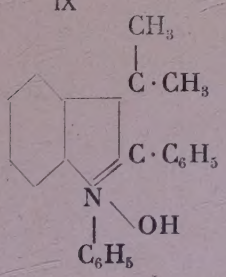
raschung jedoch mußte er sich davon überzeugen [7]), daß auch dieses Phenylhydrazon und zwar bereits bei längerem Stehen in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur unter Beteiligung von einem Mol. Wasser und Abspaltung von Ammoniak in eine Indoliumbase und zwar in das 1,2-Diphenyl-3,3-dimethylindolinol (2) (VIII) übergeht. Besser und nahezu qantitativ gestaltete sich dieser Prozeß, wenn die alkoholische Lösung des Hydrazons mit alkohol. Salzsäure unter Kühlung versetzt wurde. Dabei erhielt man das salzsaure Salz $(C_{22}H_{20}NCl)_2HCl$ (mit Perchlorat das normale

[7]) M. **21**, 167 ff. (1900). Nachträglich stellte sich heraus, daß bereits K. Brunner ausgehend von Isopropyl-methyl-keton-diphenylhydrazon eine analoge Base über das jodwasserstoffsaure Salz erhalten hatte.

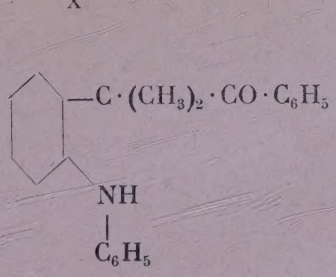
Salz), das in festem Zustande in Natriumcarbonatlösung eingetragen eine Base vom Schmp. 156° lieferte, während bei der Zerlegung der salzsauren Lösung des Salzes mit Alkalien in wechselnder Menge stets zwei Substanzen nebeneinander auftraten. Die eine war die Base vom Schmp. 156°, die andere schmolz bei 96°. Die Verbrennung beider ergab die gleiche prozentuale Zusammensetzung. Beide Basen konnten durch niedrig siedenden Petroläther leicht voneinander getrennt werden, die niedrig schmelzende ließ sich durch Verwandlung in das salzsaure Salz und Zerlegen mit Natriumcarbonat in die hochschmelzende überführen, die letztere ging durch Erwärmen in Eisessig mit z. B.as. Methyl-phenylhydrazin in die niedrig schmelzende Base über.

Es war nicht ganz einfach, sich ein richtiges Bild über die Konstitution der beiden Substanzen zu machen. Eine physikalische Isomerie (Dimorphismus) scheidet wohl schon wegen der hohen Schmelzpunktsdifferenz als ziemlich sicher aus. Daß in dem einen Falle die quartäre Base (IX) vorläge und in dem anderen Falle die Pseudobase (VIIi) ist ausgeschlossen, beide Substanzen sind in Wasser nur sehr schwer löslich, beide geben in wässrig-alkoholischer Lösung nicht die Spur einer alkalischen Reaktion. Da auch die Mol. Gew.-Bestimmung beider Substanzen auf eine monomolekulare Verbindung hinwies, kam als einzige Möglichkeit der Deutung nur dieJsomerie zwischen der Pseudobase und dem offenen Keton (X) in Frage. A priori zu entscheiden, welcher Schmp. z. B. der

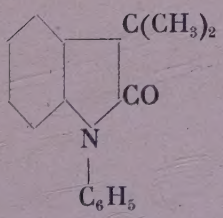
IX



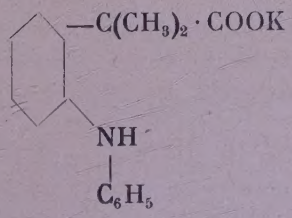
X



XI



XII



Pseudobase zukommt, ist nicht möglich, aber wahrscheinlich liegt in dem offenen Keton die Substanz mit niedrigerem Schmp. vor. Auch gelang es nicht, bei dem einen der beiden Körper die Ketogruppe nachzuweisen, eine Erscheinung, die ja bei komplizierten Ketonen häufiger beobachtet wird. Es scheiterte aber auch der Versuch, das Keton zu synthetisieren und so seine Konstitution sicherzustellen. Dazu sollte folgender Weg führen: In Analogie an die Arbeit von K. Brunner[8]) über das Isobutyryl-methyl-phenylhydrazid wurde aus as. Diphenylhydrazin und Isobuttersäure das Hydrazyd $(C_6H_5)_2 . N . NH . CO . CH . (CH_3)_2$ hergestellt und wiederum in Anlehnung an K. Brunner[9]) mit geglühtem Kalk erhitzt und so das 1-Phenyl-3,3-dimethyl-oxindol (XI) erhalten, das bereits von K. Brunner[10]) auf anderem Wege synthetisiert wurde. Allein die Hoffnung, nach der Vorschrift von A. v. Baeyer[11]) dieses Oxindol mit Baryt hydrolysieren zu können, versagte trotz der guten Erfahrung, die P. Neber und E. Rökker[12]) bei der Aufspaltung komplizierter Oxindole nach dieser Methode gemacht hatten. Dagegen gelang es, mit Hilfe von berechneter Menge Kaliummethylatlösung bei 120° das Kaliumsalz (XII) zu erhalten. Darin sollte nun zunächst das Iminowasserstoffatom durch einen Säurerest festgelegt, dann das Chlorid und aus ihm nach Friedel und Crafts das gewünschte Keton dargestellt werden. Allein das scheiterte daran, daß sich das Salz z. B. nicht benzoylieren ließ. Auch die Hoffnung, aus dem Kaliumsalz nach der Methode von P. Neber[13]) analog der Veresterung der o-Amino-phenylessigsäure zum Ester und über die Grignard-Verbindung das gesuchte Keton zu gewinnen, schlug fehl, denn im Moment, in dem das Kaliumsalz auch bei tiefer Temperatur mit Alkohol und Salzsäure zusammenkommt, wird das Indoliumsalz zurückgebildet.

Auffallend leicht reagieren beide Basen mit salpetriger Säure in Eisessiglösung, wobei (in dem einen Fall unter Sprengung des Fünfrings) quantitativ das farblose Nitrosamin (XIII) entstand, das überraschend leicht, schon beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung, in die isomere, grüne p-Nitroso-Verbindung umgelagert wurde, wobei es dahingestellt bleiben muß, in welchen von den beiden in Frage kommenden Benzolkernen die Nitrosogruppe abwandert. Diese O. Fischer-Hepp'sche Umlagerung gelang dagegen mit Salzsäure nicht, denn beim Verreiben des farblosen Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure ging dasselbe in Lösung,

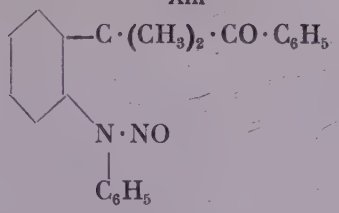
---

[8]) M. **17**, 481, (1896).
[9]) M. **18**, 98, 530 (1897).
[10]) M. **21**, 177, (1901).
[11]) B. **16**, 1705, (1883).
[12]) B. **56**, 1712 (1923).
[13]) B. **55**, 1842 (1923).

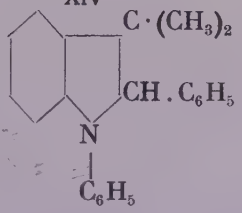
und daraus wurde beim Fällen mit absolutem Äther das ursprüngliche Indoliumsalz, also unter Abspaltung der Nitrosogruppe als Nitrosylchlorid, zurückgewonnen.

Aus dem salzsauren Salz der Base war mit Kaliummethylat quantitativ die Methoxy-Verbindung zu erhalten, aber keine der Basen reagierte in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid. Die Reduktion der beiden Basen in Eisessig mit Zinkstaub lieferte in bester Ausbeute das zugehörige 1,2-Diphenyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydroindol (XIV).

XIII

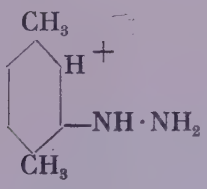


XIV

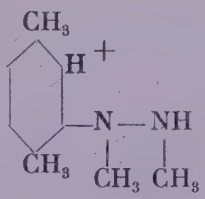


Nachdem so auf den Weg, durch Festlegung der vorhin skizzierten Wasserstoffatome, ein „Tetrahydrocinnolin" zu fassen, verzichtet werden mußte, glaubte K. Herbst, vielleicht aus folgender Überlegung heraus zum Ziele zu gelangen: Er überzeugte sich zunächst, ob es möglich sei, das aus dem Benzolkern abwandernde o-ständige Wasserstoffatom + durch eine benachbarte Methylgruppe aktivieren zu können. Zu diesem Zwecke kondensierte er das bequem zugängliche 2,5-Dimethyl-phenylhydrazin (XV) mit Dibenzylketon und konnte feststellen, daß dieses Xylylhydrazon bereits durch etwa 4%ige heiße alkoholische Salzsäure sofort in das Indol übergeht, während die Abspaltung von Ammoniak aus Dibenzylketon-phenylhydrazon [14]) erst durch eine mehr als doppelt so starke alkoholische Salzsäure nach einiger Zeit durch Erwärmen auf dem Wasserbad erreicht werden kann. Das

XV

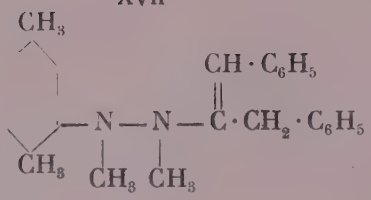


XVI

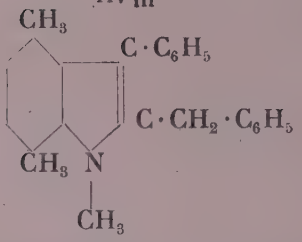


[14]) A. 248, 113 (1888).

XVII



XVIII



2,5-Dimethyl-phenylhydrazin (XV) wurde nun am β-N-atom formyliert, dann methyliert, die Formylgruppe wieder abgespalten und so das tertiäre Hydrazin (XVI) erhalten. Von ihm hoffte er, aus ähnlichen Überlegungen wie bisher, daß nach seiner Kombination mit einem Keton zwar das o-ständige H±Atom leichter abwandere, aber die Verdrängung von Methylamin vielleicht schwieriger erfolge als eine solche von Ammoniak. Zunächst war es nicht sicher, ob die Kondensation des tertiären Hydrazins zum Hydrazon möglich sei. Es ist zwar bekannt, daß das Iminowasserstoffatom z. B. des sym. Methyl-phenyl-hydrazins bei der K n o r r'schen Antipyrin-Synthese in glatter Weise mit der Hydroxylgruppe des Acetessigesters reagiert, es war aber kein Beleg zu finden für die Kondensation eines tertiären Phenyl-hydrazins mit einem Keton. Tatsächlich gelingt nun die Kombination des Xylylhydrazins mit Dibenzylketon zum Dibenzylketon—N,N'-dimetyhlphenyl-hydrazon (XVII), und daraus läßt sich sowohl bei längerer Berührung mit Eisessig, schneller jedoch mit verd. alkohol. Salzsäure das 1-Methyl-2-benzyl-3-phenyl-4,7-dimethyl-indol (XVIII) gewinnen. Dabei fiel die Tatsache auf, daß zweimal ein sehr schön aus Alkohol in derben Platten kristallisierendes Xylylhydrazon vom Schmp. 86°, dann später aber dreimal ein aus Alkohol in feinen Nadeln anschießendes Hydrazon vom Schmp. 104° erhalten wurde. Beide „Hydrazone" waren äußerst unbeständig, zersetzten sich bereits im dunklen Exsikkator nach einigen Stunden, aber beide gingen bei sofortiger Behandlung mit verd. alkoholischer Salzsäure in das gleiche Indol über. K. Herbst glaubte in dem einen Falle das Hydrazon, im anderen aber das gesuchte „Tetrahydrocinnolin" in Händen gehabt zu haben.

Im weiteren Verfolg der bis jetzt besprochenen Arbeit haben wir nochmals versucht, die beiden eben erwähnten Substanzen zu erhalten, um etwa den Beweis für die Existenzfähigkeit dieses Tetrahydrocinnolins einwandfrei zu erbringen, konnten aber immer nur das Hydrazon vom Schmp. 104° erhalten und sind nach unseren Erfahrungen über das Verhalten der später zu be-

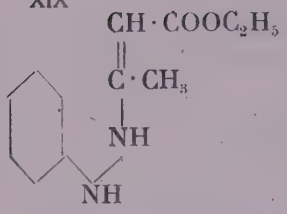
sprechenden wirklichen Tetrahydro-verbindungen der Ansicht, daß K. Herbst kein Tetrahydrocinnolin, sondern zwei stereoisomere „Hydrazone" in Händen hatte.

Da wir glaubten, bei Verwendung von 2,5-Dichlor-phenylhydrazon an Stelle des vorhin erwähnten Xylylhydrazins zu stabileren Phenylhydrazonen zu gelangen, haben wir diese Versuche wieder aufgenommen und auf dem soeben skizzierten Wege über die Formylverbindung sowohl das Monomethyl, als auch das (analog Formel XVI) N,N'-Dimethyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin) darzustellen versucht. Wir konnten zwar das formylierte 2,5-Dichlor-phenylhydrazin einwandfrei fassen, allein nach der Methylierung erfolgt bei der Verseifung nicht nur die Abspaltung der Formylgruppe, sondern gleichzeitig ein tieferer Eingriff in das Molekül, sowohl des mono- als auch des dimethylierten „Phenylhydrazins". Das zeigte sich, abgesehen von dem nicht einheitlichen Siedepunkt der beiden Substanzen und ihren Verbrennungsresultaten, die auf keine Formel zu bringen waren, vor allem auch in ihrem Verhalten gegenüber Ketonen, mit denen sie nicht zur Reaktion zu bringen waren. Daß trotzdem z. B. das am Stickstoff monomethylierte 2,5-Dichlor-phenylhydrazin in dem betreffenden Öl, wenn auch nur in untergeordnetem Maße vorhanden war, erhellt aus der Tatsache, daß aus seiner Lösung in Eisessig die betreffende Acetylverbindung auskristallisierte und durch die Verbrennung identifiziert werden konnte.

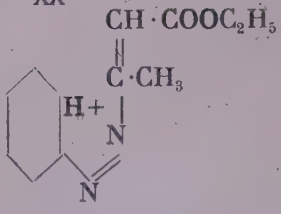
Ganz ähnlich lagen übrigens die Verhältnisse bei der Herstellung des N,N-Diphenyl-N'-methyl-hydrazins. Auch dort verläuft die Umsetzung mit Ameisensäure und anschließend mit Dimethylsulfat normal, jedoch bei der Abspaltung des Formylrestes ist auch dort der Eingriff der Salzsäure in das Molekül zum großen Teil ein zu weitgehender, denn das in einem Intervall von 7° bei der Vakuumdestillation übergehende Öl, das nicht weiter getrennt werden konnte, stellt ein Gemisch von noch nicht geklärten Substanzen (z. T. enthält es 2,5-Dichloranilin) dar, in dem sich zwar auch das gesuchte tertiäre Hydrazin befindet, denn es konnte mit o-Nitrophenylbrenztraubensäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht werden. Jedoch war die Kondensation nicht bei dem Phenylhydrazon festzuhalten, sondern wir erhielten unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak das entsprechende Indol.

Nun wurde die Untersuchung über das Wesen der Indolbildung in anderer Richtung aufgenommen. Falls wir mit unserer ursprünglichen Annahme der Zwischenbildung eines Tetrahydrocinnolins im Recht waren, hätte vielleicht folgender Weg eine Klärung der Sachlage bringen können: Ausgehend vom Phenylhydrazon des Acetessigesters (XIX) hofften wir bei seinem Oxydationsprodukt

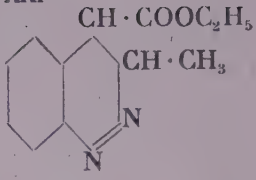
XIX



XX

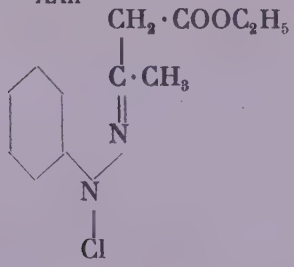


XXI

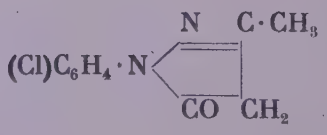


(XX) (hergestellt nach der Vorschrift von I. U. Nef[15]) das o-ständige H±Atom zwingen zu können, sich an die —C=C-Doppelbindung zu addieren, ein Vorgang, zu dem es ja eine ganze Reihe von Analogiefällen gibt[16]). Dabei war ein „Dihydrocinnolin" (XXI) zu erwarten, von dessen größerer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wir überzeugt waren. Wider Erwarten verläuft die Behandlung des Azokörpers (XX) mit ätherischer Salzsäure in ganz anderer Richtung, es bildet sich nach den Analysenresultaten und dem Verhalten ein Pyrazolon, dessen Entstehung unschwer zu erklären ist. Die Salzsäure addiert sich an die konjugierte Doppelbindung in 1,4-Stellung (XXII) und nun tauscht das Chloratom am Stickstoff[17]) seinen Platz zum Teil mit dem o- und teils mit dem p-ständigen Wasserstoffatom; es entsteht ein Gemisch von o- und p-Chlor-phenylhydrazon des Acetessigesters, das ja nach den Untersuchungen von Knorr spielend leicht unter Abspaltung von Alkohol in das entsprechende Pyrazolon (XXIII) übergehen kann. Auffallenderweise erhält man jedoch weder die

XXII



XXIII



[15]) A. **266**, 74 (1891).

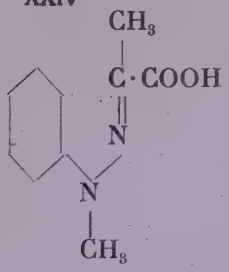
[16]) Erinnert sei nur z. B. an die Skraup'sche Chinolinsynthese, an die Bildung von Chinolin aus Allylanilin oder die Bildung von α-Phenyl-β-indol nach J. Meisenheimer B. **57**, 292 (1924) aus α-Benzoin-oxim und anderen mehr.

[17]) Dazu vgl. man u. a. den Übergang von N-Chlor-acetanilid in o- und p-Chlor-acetanilid.

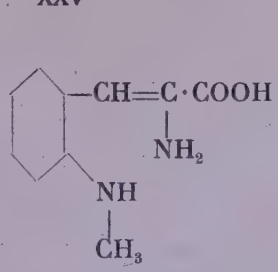
o- noch die p-Chlorverbindung je für sich allein, sondern stets wie betont, ein Gemisch von unscharfem Schmp. 160—165°, während die p-Verbindung bei 172° schmilzt und das von uns synthetisierte 1-(o-Chlor-phenyl)-3-methyl-pyrazolon einen Schmelzpunkt von 201° besitzt. Da wir nicht in der Lage waren, das Gemisch voneinander zu trennen, haben wir äquimolekulare Mengen der beiden stellungsisomeren Verbindungen aus Alkohol umkristallisiert und erhielten bei entsprechender Konzentration gleichfalls einmal eine selbst unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich aussehende Kristallisation, die bei 160—165° schmolz und den Schmelzpunkt unseres Gemisches nur unwesentlich herabdrückte.

Ebenso ergebnislos, wenigstens im Sinne unserer Untersuchung, verlief folgender Versuch: Um etwa entscheiden zu können zwischen der Auffassung von G. M. Robinson und der unsrigen, versuchten wir die Überführung eines Phenylhydrazons in das zugehörige Indol durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure, weil wir hofften, entweder durch Oxydation des nach unserer Auffassung zu erwartenden „Tetrahydrocinnolins" zum stabileren „Dihydrocinnolin" zu gelangen oder eine der hypothetischen Zwischenstufen, die nach Robinson zu erwarten waren (z. B. XXV), festhalten zu können. Allein diese Hoffnung schlug fehl, denn als

XXIV



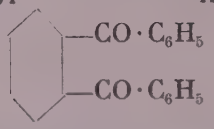
XXV



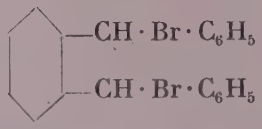
wir in die Lösung des Methyl-phenylhydrazons der Brenztraubensäure (XXIV) in Aceton unter Kühlung salpetrige Säure einleiteten, führte eine längere Einwirkung der Säure zu unerquicklicher Verharzung der Substanz und unterbrach man den Prozeß zu einem genau festgelegten früheren Zeitpunkt, so war als primäres Produkt, und zwar in sehr guter Ausbeute, nur das 4-Nitro-N-methyl-phenylhydrazon der Brenztraubensäure zu fassen, dessen Konstitution wir durch reduktive Aufspaltung und Überführung in das Dibenzoylderivat des Monomethyl-p-phenylendiamins sicherstellen konnten. Es wirkte also die salpetrige Säure in erster Stufe merkwürdig glatt nur nitrierend, während eine Umlagerung ohne Verharzung der Substanz nicht erreicht werden konnte.

Da nach den Befunden von K. Herbst die katalytische Hydrierung des 4-Phenyl-cinnolins zur Tetrahydroverbindung nicht möglich erschien, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, sowohl hydrierte Phtalazine, als auch Cinnoline auf einem anderen als dem bis jetzt bekannten Wege direkt zu synthetisieren. Dazu gingen wir zunächst aus von der o-Benzoylbenzoesäure, deren Chlorid wir unter geeigneten Bedingungen nach Friedel und Crafts überführen zu können glaubten in o-Dibenzoyl-

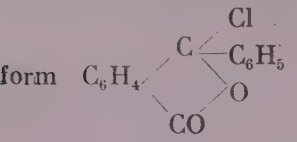
XXVI



XXVII



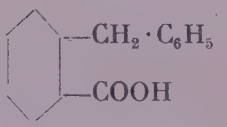
-benzol (XXVI), das reduziert und bromiert werden sollte zum Dibrom-o-dibenzyl-benzol (XXVII) und von ihm hofften wir mit Hydrazin ein tetrahydriertes Phtalazin zu erhalten. Der Versuch scheiterte jedoch daran, daß das Chlorid der o-Benzoyl-benzoesäure unter allen von uns gewählten Bedingungen in der Lakton-

form  reagiert und deshalb die Friedel und

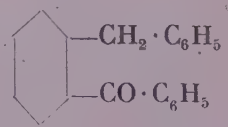
Crafts'sche Reaktion zu Phtalophenon führte, wie bereits H. v. Pechmann[18]) gefunden.

Ebenso wenig von Erfolg gekrönt war das Bestreben die Diphenylmethan-o-carbonsäure (XXVIII) über ihr Chlorid in das o-Benzoyl-diphenylmethan (XXIX) überzuführen und daraus durch Reduktion, Bromierung und Umsetzung mit Hydrazin das vorhin erwähnte „Tetrahydrophtalazin" zu erreichen,

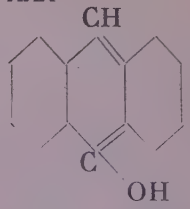
XXVIII



XXIX



XXX

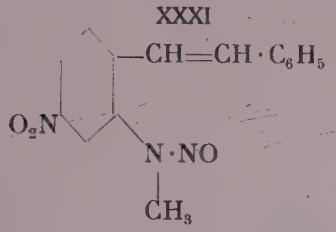


denn hier führte die Umsetzung des Chlorids der Diphenylmethan-o-carbonsäure nach Friedel und Crafts ausschließlich zu einer durch intramolekulare Abspaltung von Salzsäure entstehenden Substanz, nämlich zum Anthranol (XXX).

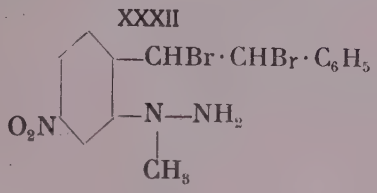
[18]) B. 14, 1865 (1881).

Etwas mehr Aussicht auf Erfolg ein substituiertes Tetrahydrocinnolin zu erhalten, erhofften wir von folgendem Versuch: Das nach der Vorschrift von J. Thiele[19]) hergestellte 2-Amino-4-nitro-stilben wurde methyliert und mit salpetriger Säure in die Nitrosoverbindung (XXXI) übergeführt. Daran addierten wir Brom

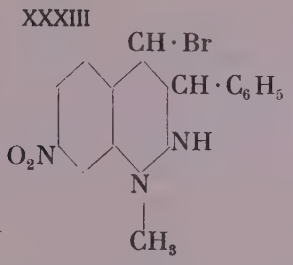
XXXI



XXXII

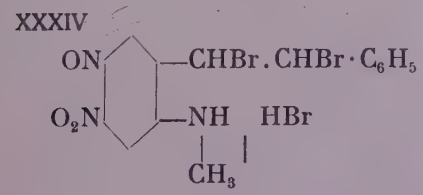


XXXIII

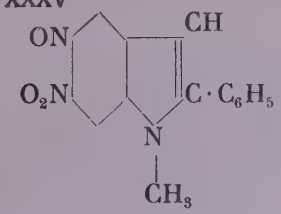


und hofften, das zu erwartende Dibromid durch vorsichtige Reduktion in das Hydrazin (XXXII) bzw. unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in das tetrahydrierte Cinnolin (XXXIII) überführen zu können. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Einwirkung von Brom zum bromwasserstoffsauren Salz der Nitrosoverbindung führte, die bereits die O. Fischer-Hepp'sche Umlagerung erlitten hatte (XXXIV), denn beim Zerlegen des Salzes spaltete sich, wie dann nicht anders zu erwarten, Bromwasserstoffsäure ab und führte zum 1-Methyl-2-phenyl-5-nitroso-6-nitro-indol (XXXV). Infolge dieser äußerst leichten Abwanderung

XXXIV



XXXV

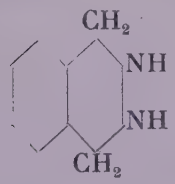


[19]) B. 34, 1893 (1901).

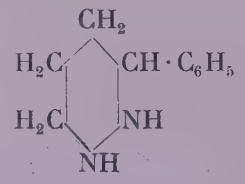
der Nitrosogruppe, bereits bei Zimmertemperatur, versprachen wir uns auch keinen Erfolg, wenn wir zuerst an die Monomethylverbindung Brom addierten und dann nitrierten, denn auch bei äußerst vorsichtiger Reduktion des Nitrosamins befürchteten wir die Herausreduktion der Nitrosogruppe, eine Operation, die vielleicht nach unseren späteren Erfahrungen bei einem N-Nitrosoindol durch katalytische Hydrierung in neutralem Medium von Erfolg gekrönt sein dürfte.

Nach diesem für uns negativem Ergebnis nahmen wir die Arbeit in der Richtung wieder auf, durch neues Belegmaterial zu beweisen, daß im heterocyklischen Kern tetrahydrierte Diazine, ganz unabhängig vom Reduktionsmittel, beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Abspaltung von Ammoniak eine Ringverengerung erleiden. Wie bereits in der Dissertation von G. Knoeller ausgeführt, spaltet Tetrahydrophtalazin (XXXVI) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° quantitativ Ammoniak ab, das als Chlorammonium gefaßt wurde. Allein bei dieser Temperatur wird das zu erwartende Isoindol (das bis jetzt unbekannt) verharzt und konnte deshalb nicht gefaßt werden.

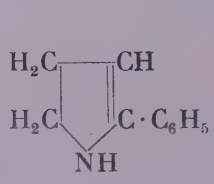
XXXVI



XXXVII



XXXVIII

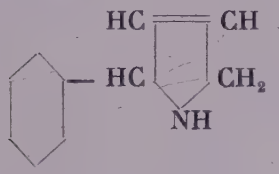


Nicht viel besser, aber aus einem anderen Grunde, waren die Erfahrungen, die wir machten beim Erwärmen der salzsauren Lösung des Hexahydro-3-phenyl-pyridazins (XXXVII), das wir nach der Vorschrift von S. Gabriel und J. Colman[20]) gewannen. Auch hier wird bei mehrstündigem Erhitzen in der Bombe bei einer Temperatur zwischen 130 und 140° der Ring durch die Salzsäure zum größten Teil geöffnet; auch hier konnte das herausgenommene Ammoniak nachgewiesen werden, allein es gelang nicht, das als syrupöse Masse erhaltene Reaktionsprodukt nun als 2-Phenyl-pyrrolin (XXXVIII) zu charakterisieren. Das salzsaure Salz desselben ist von S. Gabriel (l. c.) auf anderem Wege gewonnen worden und zwar erhielt er dasselbe in Gestalt flacher Platten, die zwischen 200—210° schmelzen. Wir erhielten aus unserer basisch reagierenden Substanz kein festes salzsaures Salz, auch genügte die Menge der Base nicht,

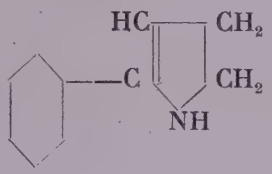
[20]) B. **32**, 401 (1899); B. **41**, 517 (1908).

um eine fraktionierte Destillation erfolgreich durchführen zu können. Vermutlich hatten wir ein Gemenge von verschiedenen isomeren Basen in Händen, das deshalb nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Möglich sind ja nach der Lage der Doppelbindung drei Isomere (XXXIX—XLI), wie sich ja auch nach den

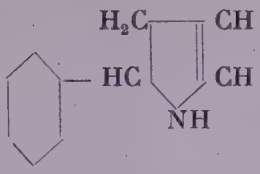
XXXIX



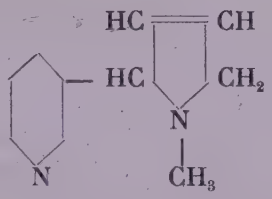
XL



XLI



XLII

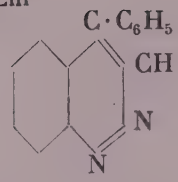


Untersuchungen von A m é P i c t e t[21]) das Nikotein (XLII) prinzipiell vom Dihydronikotyrin und dem Dehydronikotin unterscheidet, deren verschiedene Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und Struktur lediglich durch die Lage der Doppelbindung im Pyrrolring bedingt sind.

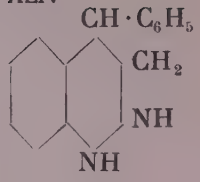
Mit mehr Erfolg, allerdings letzten Endes in einem Sinne, den wir nicht erwartet hatten, haben wir inzwischen die Reduktion bzw. katalytische Hydrierung des 4-Phenyl-cinnolins (XLIII) in Angriff genommen. Gerade der leichte Übergang des Cinnolins und seines Dihydroderivates in das 3-Phenyl-indol (XLV) schon bei der Reduktion mit Eisessig und Zink hatte uns in dem Glauben bestärkt, daß das Zwischenprodukt dieser Reaktion nur die Tetrahydroverbindung (XLIV) sein könnte. Bei der Reduktion des 3-Oxy-cinnolins mit Jodwasserstoffsäure war, wie wir vorausgesagt und bereits erwähnt haben, das Oxindol entstanden. Daran anschließend wurde das nach den Angaben von V. v. R i c h t e r[22]) gewonnene 4-Oxy-cinnolin genau so behandelt, wobei Indoxyl zu erwarten gewesen wäre. Statt dessen erhielten wir, be-

[21]) B. **31**, 2020 (1898); B. **33**, 2356 (1900); B. **37**, 1226 (1904).
[22]) B. **16**, 677 (1883).

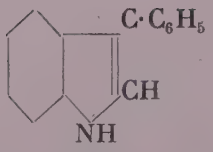
XLIII



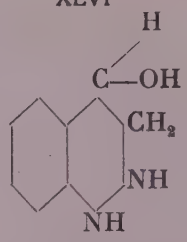
XLIV



XLV

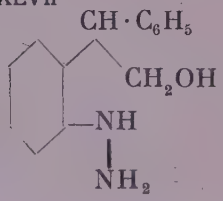


XLVI

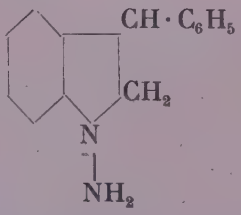


dingt durch die Empfindlichkeit des Indoxyls Jodwasserstoffsäure gegenüber, zum größeren Teil ein verharztes Öl, aus dem jedoch ein jodwasserstoffsaures Salz isoliert werden konnte, dessen Analysenzahlen einwandfrei auf das Tetrahydro-4-oxy--cinnolin (XLVI) hinwiesen. Diese Beständigkeit eines Tetrahydrocinnolins bei der Temperatur siedender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 mußte auffallen und brachte unsere Ansicht über den Reaktionsverlauf des Überganges eines Cinnolins in das entsprechende Indol ins Wanken. Und als es uns endlich glückte, das Dihydro-4-phenyl-cinnolin [23]) in Eisessiglösung zu hydrieren

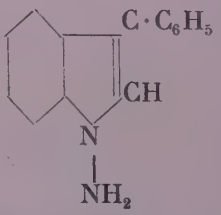
XLVII



XLVIII



XLIX



[23]) Daß die katalytische Hydrierung von 4-Phenyl-cynnolin uns früher nicht gelang, lag lediglich daran, daß diese Substanz selbst durch Destillation unter vermindertem Druck und darauf folgende mehrmalige Kristallisation aus Ligroin nicht völlig rein zu erhalten war. Erst die Dihydroverbindung, die durch Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub bequem darstellbar und leicht zu reinigen ist, läßt sich spielend mit Hilfe von fein verteiltem Platin als Katalysator weiter hydrieren.

und die Analysen des salzsauren Salzes als auch der isolierten Base einwandfrei für das Tetrahydro-4-phenyl-cinnolin (XLIV) sprachen, stellte es sich zu unserer Überraschung heraus, daß man das salzsaure Salz dieser Verbindung auch mit einem großen Überschuß von konz. Salzsäure tagelang zum Sieden erhitzen konnte, ohne daß eine merkliche Veränderung eintrat.

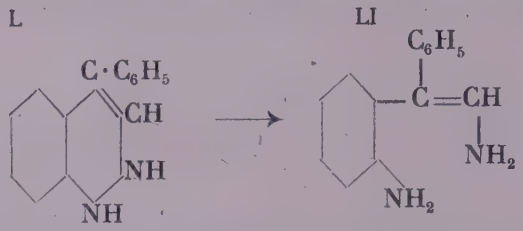
Wir glaubten deshalb zunächst, in der als Tetrahydro-4-phenyl-cinnolin angesprochenen Verbindung ein Isomeres in Händen zu haben, und zwar das durch Hydro- oder Acetolyse (XLVII) bei der Hydrierung entstandene N-Amino-3-phenyl-2,3-dihydro-indol (XLVIII), das wir Säuren gegenüber für stabiler hielten. Wir haben versucht, diese Substanz darzustellen und zu diesem Zwecke das N-Nitroso-3-phenyl-indol partiell hydriert und kamen in ätherischer Lösung in sehr guter Ausbeute zum N-Amino-3-phenyl-indol (XLIX). Als wir jedoch versuchten, die –C=C-Bindung des Pyrrolringes in Eisessig zu hydrieren, stellte es sich heraus, daß bei weiterer Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen neben einer geringen Menge eines Öles (vielleicht 3-Phenyl-dihydroindol) als Hauptprodukt 3-Phenyl-indol zurückerhalten wurde. Es haftet also im N-Amino-3-phenyl-indol die Aminogruppe viel zu locker, so daß die Formel XLVIII für unsere hydrierte Substanz ausscheidet und ihr in Wirklichkeit das Tetrahydro-4-phenyl-cinnolin zugrunde liegt.

Dann aber kann die Reduktion eines Cinnolins, z. B. gerade des 4-Phenyl-cinnolins oder auch seines Dihydroderivates unmöglich über die Tetrahydroverbindung gehen, die ja bei der Temperatur des siedenden Eisessigs oder der Salzsäure völlig stabil ist. Damit fällt aber auch die Hauptstütze für unsere Annahme, daß die Indolbildung den Weg über die Tetrahydrocinnoline gehe, da ja in vielen Fällen und auch gerade beim Übergang des Phenylhydrazons des Phenylacetaldehyds die Indolbildung meist schon bei Zimmertemperatur oder nur mäßig höherer Temperatur erfolgt.

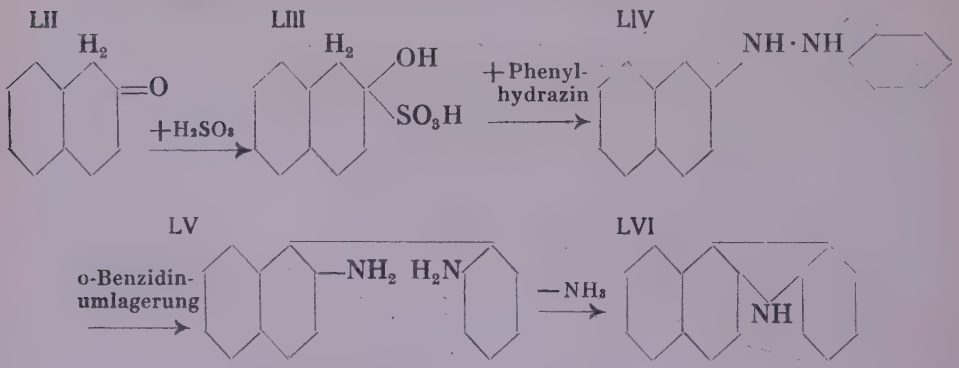
So muß die reduktive Aufsprengung unseres Cinnolins, da die Tetrahydroverbindung als Zwischenprodukt ausscheidet, über die Dihydroverbindung (L) erfolgen, die dann zwischen den beiden Stickstoffatomen durch Aufnahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen aufgesprengt wird und unter Abspaltung von Ammoniak den Ringschluß zum Indol erleidet. Diese äußerst leichte Aufsprengung des Ringes durch ein verhältnismäßig so gelindes Reduktionsmittel mußte umsomehr auffallen, als andere Diazine z. T. wohl durch Salzsäure und Zink gesprengt, meist aber erst durch Natrium und Alkohol bzw. rauchende Jodwasserstoffsäure geöffnet werden.

So spräche also letzten Endes die reduktive Öffnung unseres 4-Phenyl-cinnolins zu dem Diamin (LI) wiederum, wenn auch

indirekt, für die Auffassung von G. M. Robinson und R. Robinson, daß der Indolbildung aus den Phenylhydrazonen primär eine o-Benzidinumlagerung vorausgehe. So einleuchtend diese Ansicht auch erscheinen mag bei den gemischt aromatisch-aliphati-



schen Hydrazonen, so wenig überzeugend wirkt sie beim Übergang eines Naphtols (LII), das z. B. bei Gegenwart von schwefliger Säure mit Phenylhydrazin erhitzt in das zugehörige Naphto-carbazol (LVI) übergeht, entsprechend dem Schema:



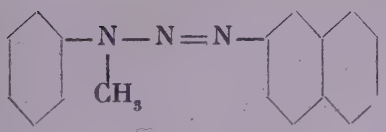
Für diese Formulierung und zugleich für einen sicheren Beweis der Auffassung von Robinson über das Wesen der Indolbildung traten in neuerer Zeit W. Fuchs und F. Niszel[24]) ein, gestützt vor allem auf die Tatsache, daß es ihnen gelang, das bisher hypothetisch angenommene Zwischenprodukt (LV) in Substanz zu fassen. Wir glauben nicht, daß das Auftreten dieses Körpers bis zu einer Höchstausbeute von 5 % unbedingt direkte Beweiskraft besitzt. Uns erscheint es im Gegenteil merkwürdig, daß trotz 30-stündigen Erhitzens des β-Naphtols mit der Phenylhydrazinbisulfitlösung ein Teil dieses doch sehr labilen „Zwischenproduktes" des Diamins unverändert bleiben soll[25]). Und außerdem ist

[24]) B. 60, 209 (1927).

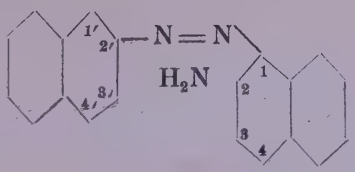
[25]) Dabei soll an der Richtigkeit des experimentellen Befundes von W. Fuchs und F. Niszel nicht im geringsten gezweifelt werden.

der Haupteinwand gegen die Auffassung von Robinson nach wie vor unwiderlegt, und er war es, der uns zu unserer andersartigen Auffassung über das Wesen der Indolbildung geführt hat. Wenn man sich schließlich auch mit der reinen o-Benzidinumlagerung bei den aromatisch-aliphatischen Hydrazonen abfinden wollte, so bleibt doch ein großer Widerspruch bestehen: einerseits erleidet ein Hydrazobenzol mit beiderseits unbesetzter p-Stellung, abgesehen von geringen Mengen der Diphenylinbildung, nicht die Spur einer o-Benzidinumlagerung. Und deshalb will es andererseits nicht einleuchten, warum der Reaktionsverlauf beim Phenylhydrazo-naphtyl ein gerade umgekehrter sein soll. Zum mindesten müßte die Bildung einer p-Verbindung dabei, wenn auch als Nebenreaktion, einmal beobachtet worden sein, was bis jetzt nie der Fall war. Und so lange nicht der direkte Beweis erbracht wird, daß das Phenyl-hydrazo-naphtyl bei der Umlagerung in der Hauptreaktion das Naphto-carbazol ergibt, dürften immer noch gewisse Zweifel an der Richtigkeit der Robinson'schen Auffassung berechtigt sein. Wir haben versucht, den angezogenen Beweis zu führen, gelangten auch nach mancherlei Fehlschlägen schließlich zum (p-Amino-phenyl)-azo-naphtyl, doch konnten wir bis jetzt noch nicht genügend Material beschaffen, um auch die letzten Bedenken gegen die Auffassung von G. M. und R. Robinson zu beseitigen.

LVII



LVIII



Zum Schluß sei noch erwähnt, daß wir auf der Suche, das p-Amino-phenyl-β-azo-naphtyl zu synthetisieren, durch eine eigenartige Umlagerung eines Diazoaminokörpers, nämlich des β-Naphtylazo-N-methylamino-phenyls (LVII) mit salzsaurem Anilin zum 2-Amino-naphtyl-1,2'-azo-naphtyl (LVIII) gelangt sind, einer Substanz, deren Bildung mit den Anschauungen Rosenhauers[26]) über das Wesen der Umlagerung eines Diazoaminokörpers in eine p-Amino-azoverbindung nicht in Einklang gebracht werden kann.

[26]) B. **61**, 392 (1928).

Beschreibung der Versuche.

N'-Formyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin).

38 g 2,5-Dichlor-phenylhydrazin werden mit 21 g 90%iger Ameisensäure übergossen, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf Ton abgepreßt. Ausbeute 40 g = 91% der Theorie. Schmp. 222°.

N'-Formyl-N-methyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin).

75 g N'-Formyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin) werden gelöst in 250 ccm 12%iger Natronlauge und allmählich unter Umschütteln 46 g Dimethylsulfat zugegeben und die dabei eintretende Erwärmung nicht gemäßigt. Es scheidet sich ein violett gefärbtes Öl aus, das nach ½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert, wobei das zurückbleibende Öl zum großen Teil erstarrt. Das jetzt noch anhaftende Öl, insgesamt 21 g, wird durch Absaugen getrennt und stellt die Dimethylverbindung dar. Nach Abpressen des festen Rückstandes auf Ton: Ausbeute 52 g. Schmp. 112°.

0,1396 g Sust.: 0,2249 g CO_2, 0,0478 g H_2O.
$C_8H_8ON_2Cl_2$ (218,99) Ber. C 43,85 H 3,68
Gef. C. 43,95 H 3,83

N'-Methyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin).

52 g N'-Formyl-N-methyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin), 60 ccm absoluter Alkohol und 110 ccm konz. Salzsäure werden 5—6 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, mit Eis versetzt und mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt. Das ausgeschiedene Öl wird im Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers das zurückbleibende Öl über das ferrocyanwasserstoffsaure Salz (analog C. D. Harries[27]) von noch vorhandener unverseifter Formylverbindung gereinigt. Aus dem ferrocyanwasserstoffsauren Salz wird die Base mit Natronlauge frei gemacht und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat im Vakuum destilliert. Ausbeute 23 g. Sdp. 142—148° bei 15 mm Druck. Schmp. des salzsauren Salzes 183°.

N'-Acetyl-N-methyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin).

Die voranstehende Base ist nicht einheitlich, wohl aber ist das N-methylierte 2,5-Dichlor-phenylhydrazin in ihr enthalten, denn

[27]) B. 27, 699 (1894).

beim Lösen in Eisessig scheidet sich nach einiger Zeit seine Acetylverbindung aus, die aus Eisessig umkristallisiert in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 134 ° erhalten wurde.

0,1272 g Subst.: 0,2148 g CO_2, 0,0512 g H_2O.
0,1491 g Subst.: 16,20 ccm N (trocken) (22 °, 729 mm).
$C_9H_{10}ON_2Cl_2$ (233,01) Ber.: C 46,35 H 4,33 N 12,02
Gef.: C 46,07 H 4,50 N 12,06.

Wir haben auch vergebens versucht, das bereits von C. Bülow und P. Neber[28]) hergestellte N-Nitroso-N-methyl-2,5-dichloranilin zu reduzieren, um so zum N-Methyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin) zu gelangen, allein bei vorsichtiger Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wurde das Nitrosamin entweder überhaupt nicht angegriffen oder aber es flog die Nitrosogruppe als Ammoniak heraus. Doch dürfte auch hier die katalytische Hydrierung in neutralem Medium zum Ziele führen.

N,N'-Dimethyl-N-(2,5-dichlor-phenylhydrazin).

18 g N'-Formyl-N,N'-dimethyl-N-(2,5-dichlorphenyl-hydrazin), 20 ccm abs. Alkohol und 40 ccm konz. Salzsäure werden am Steigrohr auf dem Wasserbad 5 bis 6 Std. erhitzt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie bei der Isolierung der Monomethylverbindung. Sdp. 130—135 ° bei 15 mm Druck. Ausbeute 6,5 g. Schmp. des salzsauren Salzes 203 °.

N,N-Diphenyl-N'-formyl-hydrazin [29]).

36 g Diphenylhydrazin werden mit 40 g Ameisensäure (90%ig) übergossen und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt, zum Schluß über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Formylverbindung aus in Gestalt farbloser Kristalle, die durch Umkristallisierung aus Alkohol gereinigt werden. Schmp. 116,5 °. Ausbeute an reiner Formylverbindung 91 %.

N,N-Diphenyl-N'-methyl-N'-formyl-hydrazin [30]).

32 g N,N-Diphenyl-N'-Formyl-hydrazin werden gelöst in 180 g Toluol. 3,5 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben und am Rückflußkühler 4—5 Std. im Ölbad erhitzt. Dabei erfolgt die Abscheidung eines farblosen Salzes und zum Schluß ist die Masse erstarrt. Nach dem Erkalten werden 26 g Methyljodid zugegeben und auf

[28]) B. **49**, 2202 (1916).
[29]) Vgl. C. D. Harries B. **27** 697 (1894); L. Gattermann B. **25** 1076 (1892); F. Bölsing u. J. Tafel B. **25**, 1554 (1892).
[30]) Vgl. E. Fischer A. **239**, 25 (1887); C. D. Harries B. **27**, 697 (1894).

dem Wasserbad unter Umschütteln einige Stunden erwärmt. Die amorphe Masse der Natriumverbindung geht über in kristallines Natriumjodid. Nach dem Abfiltrieren davon wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das bei 18 mm Druck und 160—180° übergehende Öl erstarrt nach einigem Stehen im Exsikkator. Umkristallisiert wurde aus Ligroin, woraus die methylierte Formylverbindung in farblosen Kristallen vom Schmp. 68° erhalten wird. Ausbeute: 29 g = 85 % der Theorie.

0,1409 g Subst.: 0,3838 g CO_2, 0,0815 g H_2O.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226,12) Ber.: C 74,30 H 6,24.
Gef.: C 74,31 H 6,47.

N,N-Diphenyl-N'-methyl-hydrazin.

21 g N,N-Diphenyl-N'-methyl-N'-formyl-hydrazin., 20 ccm. abs. Alkohol und 40 ccm konz. Salzsäure werden am Steigrohr auf dem Wasserbad 6 Std. erhitzt, nach dem Abkühlen mit konz. Natronlauge unter Kühlung versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol versetzt. Das ausfallende, braungelbe, ferrocyanwasserstoffsaure Salz wird abfiltriert, mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, wieder in Äther aufgenommen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei das „Hydrazin" bei 15 mm Druck und 168—175° übergeht und nicht weiter getrennt werden konnte. Ausbeute: 10 g = 54 % der Theorie. Das Öl stellt nach den auf keine Formel zu bringenden Analysenzahlen ein Gemisch dar, in dem auch das gesuchte „Hydrazin" vorhanden, was an der Bildung der folgenden Substanz hervorgeht.

N-Phenyl-3-(p-nitrophenyl)-indol-2-carbonsäure.

Werden molekulare Mengen des voranstehenden tertiären Hydrazins und o-Nitrophenyl-brenztraubensäure in wenig Eisessig zwei Tage sich selbst überlassen, scheidet sich das oben genannte Indol in strohgelb gefärbten Kristallen aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden und bei 214° schmolzen.

0,1286 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_4N_2$ (358,12) Ber.: C 70,37 H 3,94
Gef.: C 70,22 H 4,09.

1-(o- und p-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon (XXIII).

Zu einer Lösung von 2 g β-Phenylazo-crotonsäureäthylester in 10 ccm abs. Äther werden unter Kühlung von außen mit Eiswasser

und Umschütteln tropfenweise 6 ccm bei 0° gesättigte abs. ätherische Salzsäure zugegeben. Jeder Tropfen der ätherischen Salzsäure bewirkt in der roten Lösung eine intensive Blaugrünfärbung. Unter Abscheidung eines Öles wird die Farbe der Lösung schließlich gelbbraun. Den Äther läßt man bei Zimmertemperatur verdunsten, wobei sich gelbe Kristalle abscheiden, die auch das Öl zum größten Teil zum Erstarren bringen. Nach dem Abpressen auf Ton wird das salzsaure Salz mit verd. Natriumcarbonatlösung angerieben, dabei geht unter Verseifung der Äthoxygruppe alles bis auf eine geringe Menge eines Öles in Lösung. Nach dem Filtrieren fällt bei schwachem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ein Niederschlag aus, der aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 165° (sintern ab 160°) erhalten wird. Die Kristalle sind sehr wahrscheinlich ein Gemisch von 1-(o- und p-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon, denn dafür spricht, abgesehen von den Analysenwerten die leichte Löslichkeit in Natriumcarbonat und verd. Mineralsäure und vor allem die Tatsache, daß bei Verwendung von Bromwasserstoff an Stelle des Chlorwasserstoffs fast nur das 1-(p-Bromphenyl)-3-methyl-pyrazolon erhalten wird, das im Gegensatz zu dem Gemisch der Chlorverbindungen die Pyrazolblaubildung zeigt und, mit Benzaldehyd in Eisessiglösung erhitzt, sofort die rote, von A. Michaelis[31]) beschriebene Benzalverbindung ergibt.

0,1477 g Subst.: 0,3122 g CO_2, 0,0603 g H_2O.— 0,1475 g Subst.: 17,80 ccm N(trocken) (20°, 720 mm).
$C_{10}H_9ON_2Cl$ (208,54) Ber.: C 57,55 H 4,35 N 13,43
Gef.: C 57,67 H 4,56 N 13,32.

1-(o-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon.

5 g o-Chlor-phenylhydrazon des Acetessigesters (das durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen von o-Chlorphenylhydrazin und Acetessigester in abs. Äther als Öl isoliert wurde) werden gelöst in 15 ccm Alkohol, mit 5 ccm 15proz. Natronlauge 5 Min. aufgekocht, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Dabei scheidet sich ein schwach gelbgefärbter Niederschlag aus (3 g), der aus Alkohol in farblosen Nadeln kristallisiert vom Schmp. 201°.

0.1341 g Subst.: 0,2828 g CO_2, 0,0544 g H_2O.
$C_{10}H_9ON_2Cl$ (208,54) Ber.: C 57,55 H 4,35
Gef.: C 57,53 H 4,54.

---

[31]) B. 33, 2608 (1900).

Brenztraubensäure-N-methyl-(4-nitro-phenylhydrazon).

Das Methyl-phenylhydrazon der Brenztraubensäure wurde in Anlehnung an E. Fischer[32]) und Bodforß[33]) gewonnen durch Lösen molekularer Mengen Methyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in wenig Eisessig und Ausfällen des Phenylhydrazons nach ½ Std. mit Wasser. Wird 1 g dieses „Hydrazons" in 5 ccm Aceton gelöst, von außen mit Eis gekühlt und 1½ Min. ein lebhafter Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet, so beginnt bereits nach 1 Min. die Ausscheidung eines gelben Körpers, der allmählich die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Man läßt noch 15 Min. in Eiswasser stehen, saugt ab und erhält 0,7 g des Nitrokörpers, der aus Alkohol in tiefgelben Drusen kristallisiert und bei 150° sich zersetzt. Die Substanz ist löslich in verd. Natriumcarbonatlösung und kommt beim Ansäuern mit Mineralsäuren wieder heraus.

0.1514 g Subst.: 0,2815 g CO_2, 0,0656 g H_2O —
0,1181 g Subst.: 19,00 ccm N (trocken) (20°, 725 mm).
$C_{10}H_{11}O_4N_3$ (237,13) Ber.: C 50,61 H 4,68 N 17,73
Gef.: C 50,72 H 4,84 N 17,88.

N-N'-Dibenzoyl-N-methyl-p-phenylendiamin.

2,5 g des voranstehenden „Hydrazons" werden heiß gelöst in 50 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser und 4 g Zinkstaub zugegeben und im Verlauf von 15 Min. allmählich unter Kochen am Steigrohr 10 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Die anfangs gelbe Lösung wird tief rotbraun und hellt sich zum Schluß immer mehr auf. Dann wird der Alkohol abgedampft, die vom Zinkstaub filtrierte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei zum Schluß die Masse nach dem Erkalten erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton erhält man 1,5 g des Zinkdoppelsalzes, das in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wird. Beim Ausäthern, Trocknen und Verjagen des Äthers hinterbleiben 0,6 g Öl, die in 2 ccm Pyridin gelöst und bei 0° tropfenweise mit 0,8 g Benzoylchlorid versetzt werden. Nach 12 Stunden wird in überschüssige, verdünnte, eiskalte Schwefelsäure eingetragen und aus verd. Alkohol kristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 165°[34]).

0,1290 g Subst.: 0,3606 g CO_2, 0,0652 g H_2O —
0,1510 g Subst.: 11,60 ccm N (trocken) (20°, 731 mm).
$C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330,15) Ber.: C 76,34 H 5,49 N 8,49
Gef.: C 76,26 H 5,65 N 8,63

[32]) B. **16**, 2245 (1883).
[33]) B. **58**, 781 (1925).
[34]) Vgl. E. Bernstein B. **29**, 1482 (1896).

Phtalophenon.

Die Darstellung der o-Benzoyl-benzoesäure erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von C. Gräbe und F. Ullmann[35]). Zur Gewinnung des Chlorids der o-Benzoyl-benzoesäure wird die wasserfreie Säure mit Thionylchlorid übergossen und nach einigem Stehen das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei einer Temperatur von 30—35° abgesaugt. Nach Wiederholung dieser Operation hinterbleibt ein gelbes Öl. Eine Lösung von 30 g dieses Säurechlorids in 40 ccm Benzol läßt man in ein Gemisch von 30 g Aluminiumchlorid und 30 ccm Benzol eintropfen. Zum Schlusse wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Aluminiumverbindung mit verd. Salzsäure zersetzt und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Erkalten und ist Phtalophenon vom Schmp. 117°.

Anthranol (XXX).

5 g Benzylbenzoesäure (hergestellt nach F. Ullmann[36]), 30 ccm Benzol und 6 g Phosphorpentachlorid werden unter Druckverminderung erwärmt bis Lösung eingetreten und die Entwicklung von Chlorwasserstoff nachgelassen hat. Nach dem Abkühlen werden 5 g Aluminiumchlorid zugefügt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure vorsichtig zu und destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird filtriert und die noch vorhandene unveränderte Benzylbenzoesäure mit Natriumcarbonatlösung entfernt. Aus Alkohol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 159 bis 160°.

0,1170 g Subst.: 0,3722 g CO_2, 0,0569 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O$ (194,08) Ber.: C 86,60 H 5,20
Gef.: C 86,79 H 5,44.

(Mono- und dimethyl-)2-Amino-4-nitro-stilben.

Die Darstellung von 2,4-Dinitro-stilben und des 4-Nitro-2-amino-stilben erfolgte nach Joh. Thiele[37]). 5 g 4-Nitro-2-amino-stilben werden mit 2,7 g Dimethylsulfat fein verrieben, eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Dimethylsulfats kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das dunkelrote Öl erstarrt nach kurzer Zeit und besteht aus einem

[35]) A. **291,** 9 (1896).
[36]) A. **291,** 24 (1896).
[37]) B. **34,** 1843 ff. (1901).

Gemisch der Mono- und Dimethylverbindung. Dieselben können durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol leicht getrennt werden. Die Monomethylverbindung kristallisiert zuerst als die schwerer lösliche in dunkelkarminroten Nadeln aus vom Schmp. 172°. Ausbeute an reiner Substanz: 2,3 g = 44 % der Theorie.

0,1474 g Subst.: 0,3838 g CO_2, 0,0756 g H_2O —
$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,12) Ber.: C 70,84 H 5,55.
Gef.: C 71,03 H 5,74.

Nach dem Einengen des Lösungsmittels kristallisiert die Dimethylverbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 75°, neben wenig monomethyliertem Körper und 4-Nitro-2-amino-stilben, von denen sie durch Auslesen getrennt wurde.

0,1147 g Subst.: 0,3009 g CO_2, 0,0637 g H_2O.
$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,14) Ber.: C 71,62 H 6,02
Gef.: C 71,57 H 6,21.

Auffallend bei dem mono- und dimethylierten „Stilben" ist der große Unterschied in der Farbe und die ebenso große Differenz der beiden Schmelzpunkte. Wir haben uns deshalb von der Unimolekularität beider Substanzen nach der Methode von R a s t überzeugt. M o l e k u l a r g e w i c h t s b e s t i m m u n g : 0,0149 g Subst. vom Schmp. 172° + 0,1121 g Campher ergaben eine Depression von 22°. Entspricht dem Mol.-Gew. 241 (Ber. 254,12). 0,0144 g Subst. vom Schmp. 75° + 0,2086 g Campher ergaben eine Depression von 10,5°. Entspricht dem Mol.-Gew. 263 (Ber. 268,14).

N-Nitroso-2-methylamino-4-nitro-stilben (XXXI).

3 g 2-Methylamino-4-nitro-stilben werden feinst gepulvert in konz. Salzsäure suspendiert, wobei das gelb gefärbte, gleichfalls schwer lösliche, salzsaure Salz entsteht. Unter Kühlung mit Eis und dauerndem Schütteln wird eine konz. wässrige Natriumnitritlösung zugetropft, bis eine Probe, schwach alkalisch gemacht, nicht mehr die rote Farbe der Methylverbindung zeigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Ausbeute: 2,9 g = 87 % der Theorie. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 175°.

0,1449 g Subst.: 0,3380 g CO_2, 0,0620 g H_2O.
$C_{15}H_{13}O_3N_3$ (283,12) Ber.: C 63,58 H 4,63
Gef.: C 63,64 H 4,78.

Bromwasserstoffsaures α-(2-Methylamino-4-nitro-5-nitroso-phenyl)-β-phenyl-α, β-dibromäthan (XXXIV).

2 g der voranstehenden Nitrosoverbindung werden kalt in Chloroform gelöst und 1,2 g Brom zugegeben. Nach kurzem Stehen kri-

stallisiert die neue Verbindung aus. Ausbeute: 1 g, Schmp. 274°. Nach dem Einengen im Vakuum kann noch ein weiteres halbes Gramm isoliert werden. Verbrannt wurde das Rohprodukt.

0,1486 g Subst.: 0,1882 g CO_2, 0,0409 g H_2O
$C_{15}H_{14}O_3N_3Br_3$ (523,89) Ber.: C 34,36 H 2,69
Gef.: C 34,56 H 3,08.

1-Methyl-2-phenyl-5-nitroso-6-nitro-indol (XXXV).

Wird diese bromierte Nitro-nitrosoverbindung (XXXIV) in heißem Alkohol gelöst, so kristallisiert sie aus der sauer reagierenden Flüssigkeit nicht mehr aus. Verdünnt man jetzt mit viel Wasser und macht schwach alkalisch, fällt ein gelber Niederschlag aus, der mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit Kaliumkarbonat und Abdestillieren wird der Rückstand aus wenig Alkohol umkristallisiert; man erhält so gelbe Täfelchen vom Schmp. 170°.

0,1046 g Subst.: 0,2406 g CO_2, 0,0386 g H_2O.
$C_{14}H_{11}O_3N_3$ (269,11) Ber.: C 62,43 H 4,12
Gef.: C 62,75 H 4,13.

3-Phenyl-indol (XLV) **aus 4-Phenyl-cinnolin bzw. 4-Phenyl-dihydro-cinnolin.**

3 g 4-Phenyl-cinnolin werden mit 5 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 6 g amalgamiertem Zink 2 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Anreiben erstarrt. Ausbeute: 2 g. Aus Ligroin mit wenig Benzol kristallisiert es in verwachsenen, schwach strohgelben Kristallen vom Schmp. 88°. Eine Mischprobe mit aus dem Phenylhydrazon des Phenylacetaldehyds hergestelltem 3-Phenyl-indol gab keine Schmelzpunktsdepression.

Wird 4-Phenyl-dihydro-cinnolin (1 g) in 15 ccm Alkohol mit 5 ccm konz. Salzsäure und 3 g amalgiertem Zink 1 Std. am Rückflußkühler erhitzt, resultiert nach dem Isolieren des Reduktionsproduktes das gleiche 3-Phenyl-indol.

Jodwasserstoffsaures Tetrahydro-4-oxy-cinnolin (XLVI).

5 g 4-Oxy-cinnolin[38]) werden mit 5 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler 12 Std. im Ölbad zum Sieden

[38]) Vgl. folgende Arbeit von P. W. Neber und G. Bossel

erhitzt. Sodann wird filtriert und die Jodwasserstoffsäure im Vakuum-Exsikkator über Ätznatron entfernt. Dabei hinterbleibt ein dunkles Öl, das z. T. erstarrt. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton erhält man 2 g des jodwasserstoffsauren Salzes, das aus wenig absolutem Alkohol in gelben Nädelchen erhalten wird vom Schmp. 220° (unter Zersetzung).

0,1393 g Subst.: 0,1754 g CO_2, 0,0522 g H_2O. —
0,1179 g Subst.: 10,60 ccm N (trocken) (17°, 733 mm).
0,1152 g Subst.: 0,1452 g CO_2, 0,0439 g H_2O.
$C_8H_{11}ON_2J$ (278,02) Ber.: C 34,53 H 3,99 N 10,08
Gef.: C 34,35 34,39 H 4,19 4,26 N 10,20.

4-Phenyl-dihydro-cinnolin (L).

Zu 3 g 4-Phenyl-cinnolin, 4 g Zinkstaub und 15 ccm Alkohol werden auf dem Wasserbade 15 ccm Ammoniak in 3 Portionen innerhalb 5 Min. zugegeben, am Rückflußkühler noch 15 Min. erhitzt, abgesaugt und dreimal mit kochendem Alkohol nachgewaschen. Wird das Filtrat auf 10 ccm eingeengt, kristallisiert das Dihydro-cinnolin in farblosen Nadeln. Ausbeute: 2,7 g. Zur Analyse wurde nochmals aus Ligroin (Sdp. 75—95°) umkristallisiert. Schmp. 115—116°. Wird die alkoholische Lösung des 4-Phenyl-dihydro-cinnolins mit überschüssiger Salzsäure in der Bombe mehrere Stunden auf 100° erhitzt, entsteht unter Disproportionierung: 4-Phenyl-cinnolin und das salzsaure Salz des 4-Phenyl-tetrahydro-cinnolins.

0.1468 g Subst.: 0,4355 g CO_2, 0,0777 g H_2O. —
0,1354 g Subst.: 16,40 ccm N (trocken) (21°, 731 mm).
$C_{14}H_{12}N_2$ (208,11) Ber.: C 80,73 H 5,81 N 13,46
Gef.: C 80,93 H 5,92 N 13,52.

Tetrahydro-4-phenyl-cinnolin (XLIV).

5 g 4-Phenyl-dihydro-cinnolin werden gelöst in 20 ccm Eisessig und mit Platin (hergestellt nach R. Adams[39]) als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff (600 ccm) aufgenommen ist, wozu ungefähr 5 Std. gebraucht werden. Die vom Platin abfiltrierte Lösung wird im Exsikkator über Ätznatron möglichst von Eisessig befreit, das restierende dunkle Öl in 200 ccm absolutem Äther aufgenommen, von schwacher Trübung durch Filtrieren geklärt und allmählich 4 ccm einer bei 0° gesättigten, absolut alkoholischen Salzsäure zu-

[39]) Am. Soc. **45**, 2171 (1923).

gegeben. Dabei erhält man 6,5 g des salzsauren Salzes, das beim Umkristallisieren aus abs. Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 201° erhalten wird. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten unverändert wieder aus. Die wässrige Lösung färbt den Fichtenspan gelbrot. Das aus seiner wässrigen Lösung mit pikrinsaurem Kalium erhaltene gelbe Pikrat schmilzt bei 128°. Das salzsaure Salz kann 24 Stunden in Alkohol mit konz. Salzsäure und Chlorzink am Rückflußkühler erhitzt werden, ohne daß es sich verändert.

0,1317 g Subst.: 0,3274 g CO_2, 0.0726 g H_2O. —
0,1321 g Subst.: 13,60 ccm N (trocken) (20°, 731 mm).
0,1386 g Subst.: 0,3458 g CO_2, 0,0778 g H_2O.
$C_{14}H_{15}N_2Cl$ (246,59) Ber.: C 68,13 H 6,13 N 11.54
Gef.: C 67,82 68,06 H 6,16 6,28 N 11,36

Werden 3 g des salzsauren Salzes in 60 ccm heißen Wassers gelöst, rasch abgekühlt auf Zimmertemperatur und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, scheidet sich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit Kaliumkarbonat wird der Äther bis auf einige ccm abdestilliert, wobei sich das Tetrahydro-4-phenyl-cinnolin kristallin abscheidet. Ausbeute: 2,4 g. Aus Ligroin vom Sdp. 75—95° erhält man derbe, honiggelbe Kristalle vom Schmp. 83°. Der Abstrich auf Ton ist farblos. (Das in Benzollösung mit Pikrinsäure hergestellte Pikrat ist identisch mit dem vorhin erwähnten.)

0,1419 g Subst.: 0,4148 g CO_2, 0,0873 g H_2O. —
0,1444 g Subst.: 17,60 ccm N (trocken) 20°, 725 mm). —
$C_{14}H_{14}N_2$ (210,13) Ber.: C 79,96 H 6,71 N 13,34,
Gef.: C 79,75 H 6,88 N 13,55.

N-Amino-3-phenyl-indol.

2 g N-Nitroso-3-phenyl-indol werden in 15 ccm abs. Äther gelöst und mit Platin als Katalysator solange in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis die zur Reduktion der Nitroso-gruppe zur Amino-gruppe berechnete Menge Wasserstoff (450 ccm) aufgenommen, was nach 1¼ Std. der Fall ist. Eine weitere Aufnahme von Wasserstoff erfolgt dann nicht mehr. Beim Absaugen des Äthers im Exsikkator bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein Öl, das beim Anreiben kristallin erstarrt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle (Rohprodukt) liegt bei 65°. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung in 10 ccm Eisessig gelöst und die für 2 Wasserstoffatome nötige Menge Wasserstoff, wiederum mit

Platin als Katalysator, addiert. Die Aufnahme des Wasserstoffs (225 ccm) erfolgt viel langsamer wie vorher und dauerte 6 Stunden. Nach Entfernung des Eisessigs über Ätznatron im evakuierten Exsikkator hinterbleibt ein Öl, das durch Anreiben halb erstarrt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, intensiv nach Ammoniak riecht und aus dem neben einer geringen Menge eines Öles nur 3-Phenylindol zu isolieren war. Die NH_2-Gruppe war also in der Eisessiglösung durch die beiden letzten Wasserstoffatome herausreduziert worden.

o-Amino-phenyl-essigsäureamid.

7,2 g o-Nitro-phenyl-essigsäureamid, gelöst in 150 ccm kochendem Wasser, werden zu einer kochendheißen Lösung von 100 g Ferrosulfat in 100 ccm Wasser gegeben und unter starkem Umschütteln mit 60 ccm konz. Ammoniak versetzt. Dann wird noch 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, heiß abgesaugt, das Filtrat sofort in der Saugflasche bereits gekühlt, mit Äther dreimal extrahiert zur Entfernung von gebildetem Oxindol und das wässrige Filtrat im Vakuum bei 2 mm Druck und Zimmertemperatur möglichst bald eingeengt. Zum Schluß erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Ammoniumsulfat und o-Amino-phenyl-essigsäureamid; man saugt ab, trocknet den festen Rückstand auf Ton und entzieht das Amid durch Ausschütteln mit Äther. Aus der im Vakuum eingeengten ätherischen Lösung kristallisiert das Amid zum Schluß in farblosen Nadeln vom Schmp. 93°. Es enthält 1 Mol Kristallwasser, löst sich in verd. kalter Salzsäure und kommt beim schwach Alkalischmachen wieder heraus.

0,1486 g Subst.: 0,3084 g CO_2, 0,0886 g H_2O. —
0,1529 g Subst.: 23 ccm N (trocken) (20,5°, 733 mm).
$C_8H_{12}O_2N_2$ (168,11) Ber.: C 57,11 H 7,20 N 16,66
Gef.: C 56,62 H 6,67 N 16,87.

N-Acetyl-(o-amino-phenyl-essigsäureamid).

Wird 1 g feinst gepulvertes o-Amino-phenyl-essigsäureamid mit 1½ ccm eiskaltem Essigsäureanhydrid übergossen und mit Hilfe eines Glasstabes rasch alles in Lösung gebracht, fällt sofort die Acetylverbindung aus. Auf Ton abgepreßt 0,9 g. Aus wenig heißem Wasser kristallisiert sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 130°.

0,1294 g Subst.: 0,2956 g CO_2, 0,0746 g H_2O. —
0,1375 g Subst.: 18,10 ccm N (trocken) (20°, 730 mm).
$C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192,11) Ber.: C 62,47 H 6,39 N 14,58
Gef.: C 62,33 H 6,45 N 14,73.

o-(β-Naphtolazo-)phenylessigsäureamid.

Werden gleichmolekulare Mengen einer diazotierten Lösung von o-Amino-phenyl-essigsäureamid in verd. Salzsäure und einer alkoholischen alkalischen Lösung von β-Naphtol bei Gegenwart von Natriumazetat unter Kühlung zusammengegeben, kristallisiert der Farbstoff sofort in fast völliger Reinheit aus. Aus Eisessig erhält man blutrote Nadeln vom Schmp. 252°.

0,1459 g Subst.: 18,20 ccm N (trocken) (23°, 731 mm).
$C_{18}H_{15}O_2N_3$ (305,14) Ber.: N 13,77
Gef.: N 13,84.

β-Naphtyl-azo-N-methylamino-phenyl (LVII).

Eine aus 25 g β-Naphtylamin, Salzsäure und der für ein Mol. berechneten Menge Natriumnitrit hergestellte Diazolösung läßt man bei 0° unter Rühren einlaufen in das Gemisch einer Lösung von 19 g Methylanilin in 150 ccm Alkohol einerseits und 70 g entwässertem Natriumazetat in 350 ccm Wasser andererseits. Dabei scheidet sich der gelbe Diazo-aminokörper aus. Nach ½-stündigem Rühren wird genutscht, mit Wasser mehrmals gewaschen, auf Ton abgepreßt und getrocknet. Ausbeute: 40 g. Aus heißem Essigäther kristallisiert der Körper in zu Gruppen vereinigten gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 102°. Der Abstrich auf Ton ist gelb.

0,1394 g Subst.: 20,00 ccm N (trocken) (17°, 734 mm).
$C_{17}H_{15}N_3$ (261,14) Ber.: N 16,09
Gef.: N 16,31.

2-Aminonaphthyl-1,2'-azo-naphtyl (LVIII).

2 g der voranstehenden Diazo-aminoverbindung werden mit 5 g Anilin, dem 1 g bei 140° im Ölbad mehrere Stunden getrocknetes salzsaures Anilin zugesetzt war, 1 Std. auf 35° erwärmt. Dann wird bei Zimmertemperatur das überschüssige Anilin mit 24 ccm 10proz. Salzsäure herausgelöst, wobei eine braune Schmiere zurückbleibt, die beim Anreiben mit Alkohol fest und kristallin wird. Ausbeute: 0,8 g. Umkristallisiert wurde durch Lösen in wenig Benzol, versetzen mit Ligroin vom Sdp. 75—95° und Einstellen in Eiswasser, wobei man rotgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln erhält vom Schmp. 148°, die mit dem nach der Vorschrift von T. A. Lawson[40]) hergestellten 2-Aminonaphtyl-3,3'-azo-naphtyl keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

0,1421 g Subst.: 0,4200 g CO_2, 0,0671 g H_2.
$C_{20}H_{15}N_3$ (297,14) Ber.: C 80,78 H 5,09
Gef.: C 80,63 H 5,28.

[40]) B. 18, 2422 (1885).

p-Amino-phenyl-azo-β-naphtyl.

9,6 g β-Naphtylamin werden heiß gelöst in 100 ccm Wasser und 34 g Salzsäure (20° Bé), dann in Eiswasser gestellt, 40 g Eisstücke zugegeben und unter kräftigem Rühren schließlich mit einer Kältemischung bis auf —5° heruntergekühlt. Die durch Einlaufenlassen einer auf 0° gekühlten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser unter die Oberfläche des salzsauren β-Naphtylamin-Breies erhaltene Diazolösung wird noch 15 Min. gerührt (am Schluß wieder Kühlen mit Eiswasser, da sonst das Diazoniumsalz ausgefriert) und filtriert. Jetzt wird eine Lösung von 6,2 g Anilin, 9 g Formaldehydbisulfitnatrium, 50 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol hergestellt und unterhalb 0° unter Rühren tropfenweise angesäuert mit 8,4 g Salzsäure (20° Bé). In diese angesäuerte Lösung läßt man ohne Rücksicht auf ausgeschiedene Kristalle unterhalb 0° die vorhin erwähnte Diazolösung einlaufen, rührt 8 Stunden, läßt 12 Std. im Eisschrank stehen und saugt ab. Man erhält ein fast schwarzes, salzsaures Salz, das mit abs. Alkohol gewaschen und mit verd. Natronlauge im Mörser unter Verreiben zerlegt wird. Die jetzt rotbraune Substanz wird mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, wobei schließlich 10 g einer goldgelben Verbindung (ein Natriumsalz) ungelöst zurückbleiben. Dieselben werden fein pulverisiert, auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln mit einer Lösung von 7 g festem Natriumhydroxyd in 250 ccm Waser 1 Std. erhitzt, abgesaugt, gewaschen mit Wasser, auf Ton abgepreßt und getrocknet. Ausbeute: 5 g. Durch Umlösen aus einem heißen Gemisch von 15 Teilen Pyridin und 15 Teilen Benzol erhält man die gesuchte Substanz in feinen, gelben Kristallen, die sich bei 200° zersetzen.

0,1323 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,0630 g H_2O.
$C_{16}H_{13}N_3$ (247,12) Ber.: C 77,70 H 5,30
Gef.: C 77,86 H 5,33.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Trissler, bin am 21. Juli 1900 als Sohn des Prokuristen Heinrich Trissler zu Nürtingen geboren. Ich besuchte daselbst die Realschule, anschließend die Oberrealschule in Eßlingen, woselbst ich im Frühjahr 1918 wegen Einberufung zum Heeresdienst die Notreifeprüfung bestand. Im Wintersemester 1919/1920 wurde ich in Tübingen als ordentlicher Studierender der Chemie immatrikuliert. Im Sommer 1923 legte ich das erste Verbandsexamen, im Wintersemester 1925/1926 das Doktorandum ab. Von da ab war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.